

Bibliographic Information

UV-absorbing polycarbonate antioxidants with good heat and bleed-out resistance, their manufacture, and compositions. Ogawa, Noriyoshi; Tajima, Atsushi; Masumoto, Mitsuhiko; Watanabe, Hideki. (Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2000), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 2000063508 A2 20000229 Patent written in Japanese. Application: JP 98-235760 19980821. CAN 132:181471 AN 2000:139224 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

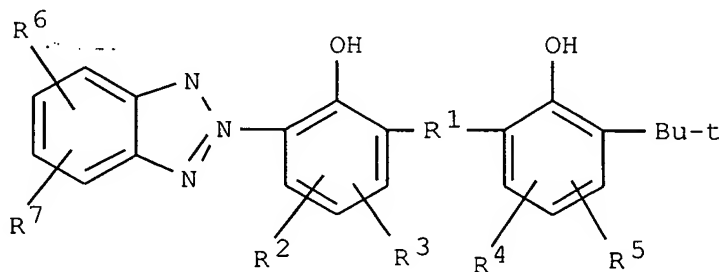
| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| JP 2000063508 | A2 | 20000229 | JP 1998-235760 | 19980821 |

Priority Application

| | |
|----------------|----------|
| JP 1998-235760 | 19980821 |
|----------------|----------|

Abstract

The antioxidants, showing intrinsic viscosity 0.03-2.0 dL/g, comprise bisphenol polycarbonates having terminal groups derived from benzotriazole-contg. hindered phenols I [R1 = (substituted) C1-7 alkylene, alkylene ether, single bond; R2-R7 = H, C1-9 alkyl, C3-12 cycloalkyl, benzyl, Ph ester, Ph]. Thus, bisphenol A and COCl₂ were polymd. and terminated with JAST 500 (I; R1 = CH₂, R2 = tert-C₈H₁₇, R4 = Me, R3 = R5-R7 = H) to give polycarbonate, 0.5 part of which was mixed with 100 parts lupilon E 2000 (polycarbonate) to give a compn. showing 50% wt. loss temp. 512° and good volatilization resistance on extrusion.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63508

(P2000-63508A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|--------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 8 G 64/42 | | C 0 8 G 64/42 | 4 H 0 2 5 |
| 64/38 | | 64/38 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | 4 J 0 2 9 |
| C 0 9 K 15/30 | | C 0 9 K 15/30 | |
| // (C 0 8 L 101/00 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-235760

(22)出願日 平成10年8月21日(1998.8.21)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 小川 典慶

大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯
化学株式会社大阪工場内

(72)発明者 田島 純

大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯
化学株式会社大阪工場内

(72)発明者 増本 光彦

大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯
化学株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線吸収性高分子型酸化防止剤およびその製法

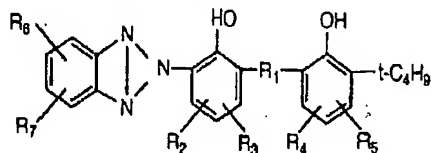
(57)【要約】

【課題】 耐熱性を有し、成形加工時の揮散が十分に抑制され、成形品表面へのブリードアウトを起こさない紫外線吸収性高分子型酸化防止剤を提供する。

【解決手段】 ビスフェノール類より誘導されたポリカ

ーボネートの分子末端が下記一般式(1)から選ばれた化合物から誘導された末端基を有し、極限粘度が0.03～2.0dl/gである紫外線吸収性高分子型酸化防止剤。

【化1】



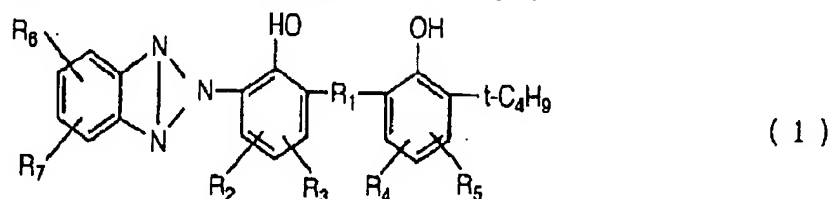
(1)

(式中、R₁ は置換基を有しても良い1～7のアルキレン基またはアルキレンエーテル基を表すか、単結合を表す。R₂～R₇ は水素、炭素数1～9のアルキル基、炭

素数3～12のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニルエステル基またはフェニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノール類より誘導されたポリカーボネートの分子末端が下記一般式(1)の化合物から



(式中、 R_1 は置換基を有しても良い1~7のアルキレン基またはアルキレンエーテル基を表すか、単結合を表す。 $R_2 \sim R_7$ は水素、炭素数1~9のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニルエステル基またはフェニル基を表す。)

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物が6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-*tert*-オクチル-6'-*tert*-ブチル-4'-メチル-2,2'-メチレンビスフェノールより誘導された請求項1に記載の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤。

【請求項3】 ビスフェノール類が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイドまたは α 、 ω -ビス[3-(α -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンである請求項1に記載の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤。

【請求項4】 ビスフェノール類とホスゲンを原料とするホスゲン法によるポリカーボネートの製法において、前記一般式(1)で表される化合物からなる分子量調節剤をホスゲン添加終了後に加え、引き続き重合反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤の製法。

【請求項5】 請求項1の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤を少なくとも0.2重量%含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフェノール型酸化防止剤とその製造法に関する。更に詳しくは、ビスフェノール類から誘導されるポリカーボネート骨格を主鎖とし、その分子末端にベンゾトリアゾール構造とヒンダードフェノール構造を有する紫外線吸収性高分子型酸化防止剤に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチックの成形時や長期使用時の熱劣化や着色等を防止する目的で、1次酸化防止剤(ラジカル防止剤)としてヒンダードフェノール系酸化防止剤が一般に使用されている。また、プラスチック成型品の耐候性を向上させる目的でベンゾトリアゾール型紫外線

誘導された末端基を有し、極限粘度が0.03~2.0dl/gである紫外線吸収性高分子型酸化防止剤。

【化1】

吸収剤が一般に使用されている。

【0003】従来の酸化防止剤や紫外線吸収剤は、低分子であるため成形加工時に揮散し易く、また成形品の長期使用時における表面へのブリードアウト(表面べたつき)などが発生することもあった。特に、成形温度が250℃を越えるポリカーボネートの様な耐熱性樹脂の成形時には、揮散が著しく、押出成形ではベント部への付着や成形品の気泡発生の原因になる場合があり、改善が要求されていた。

【0004】そのため、成形加工時の揮散を抑えた高分子型酸化防止剤や高分子型紫外線吸収剤が開発されている。(特開平3-39326、特開平9-40948)これらの高分子型酸化防止剤や高分子型紫外線吸収剤は揮散性が低く、長期使用時における表面へのブリードアウトもほとんどないため耐高温と効果の持続性について改善効果が認められた。

【0005】しかしながら、1分子当たり高分子型酸化防止剤と高分子型紫外線吸収剤の両方の性能を有する添加剤は知られておらず、前記高分子型酸化防止剤や高分子型紫外線吸収剤の組み合わせでは均一分散性に劣り、効果は十分ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性を有し、成形加工時の揮散が十分に抑制されており、押出成形加工においてベント部の付着物がなく良好な成型品が得られると共に、成型品表面へのブリードアウトを起こさない紫外線吸収性高分子型酸化防止剤を提供することにある。

【0007】

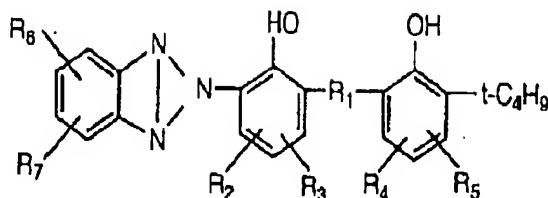
【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート製造時に、分子量調節剤として特殊なヒンダードフェノール類を用いることにより、ポリカーボネート分子末端にベンゾトリアゾール基とヒンダードフェノールが結合した低揮散性の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明はビスフェノール類より誘導されたポリカーボネートの分子末端が下記一般式(1)の化合物から誘導された末端基を有し、極限粘度が0.03~2.0dl/gである紫外線吸収性高分子型酸化防止剤およ

びその製造方法を提供するものである。

【化2】

【0009】



(1)

【0010】(式中、 R_1 は置換基を有しても良い1～7のアルキレン基またはアルキレンエーテル基を表すか、単結合を表す。 $R_2 \sim R_7$ は水素、炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニルエステル基またはフェニル基を表す。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤は、ビスフェノール類をポリカーボネートの主骨格とし、分子量調節剤若しくは末端停止剤として、特殊なビスヒンダードフェノール類を使用することにより得られるものであり、その製法は、従来のポリカーボネートと同様の製造法により得ることが出来る。

【0012】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤における主骨格のポリカーボネートを誘導する原料であるビスフェノール類は、具体的には4,4'-ビフェニルジオール、1,1'-ビ-2-ナフトール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA; BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ; BPZ)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、 α , ω -ビス[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4,4'-[1,3-フェニレンビス

(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、1,1,3-トリメチル-3-[(4-ヒドロキシ)フェニル]-5-ヒドロキシインダン、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1'-スピロビインデン)-6,6'-ジオールなどが例示される。これらは、2種類以上併用することも可能である。

【0013】これらの中でも特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、 α , ω -ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが材料の入手のしやすさ、反応性、経済性などの観点から好ましい。

【0014】本発明のポリカーボネート骨格を主鎖に有し末端基としてヒンダードフェノールとベンゾトリアゾールが結合した構造の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤の製造において、分子量調節剤として用いる一般式

(1)で表される化合物は、一方のフェノールのオルト位にもーブチル基を有し、他方のフェノールのオルト位にベンゾトリアゾール基を有するビスヒンダードフェノール類であり、具体的には6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4- α -オクチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-メチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4- α -オクチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4- α -オクチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4- α -ブチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール等が挙げられる。これらの多価フェノールは2種類以上組み合わせてもよい。

【0015】その中でも、低揮散、反応性や取扱い性などの観点から6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4- α -オクチル-6'- α -ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノールが好ましい。

【0016】一般式(1)で表される分子量調節剤としての使用量は、ポリカーボネート骨格鎖を誘導するビス

フェノール化合物100モルに対して200~0.5モル、好ましくは100~2モルの範囲である。

【0017】さらに、前記一般式(1)で示される化合物と従来の一官能性分子量調節剤とを併用する事も可能である。従来の一官能性分子量調節剤としては、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、クミルフェノール、トリプロモフェノール、長鎖アルキルフェノール、アルキルエーテルフェノール、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル等のフェノール類や脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、脂肪族クロライド、芳香族クロライド等が挙げられる。

【0018】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤は、ビスフェノール類からポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノール類とホスゲンとの直接反応(ホスゲン法)、あるいはビスフェノール類とビスアリールカーボネートとのエステル交換反応(エステル交換法)などの方法を採用することができる。本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤の製造には、粉体が容易に得られることや一般式(1)から誘導された末端基の生成しやすさからホスゲン法が好ましい。

【0019】前者のホスゲン法においては、通常酸結合剤および反応に不活性な溶媒の存在下において、ビスフェノール類とホスゲンを反応させる。酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの水溶液が用いられる。また、所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイトなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。

【0020】ホスゲン法により製造する場合には、溶媒が使用される。この溶媒としては反応に不活性な溶媒なものが良く、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル等のエーテル系化合物を挙げることができ、これらの有機溶媒は二種以上を混合して使用することもできる。また、所望により前記以外のエーテル類、ケトン類、エステル類、ニトリル類などの水と親和性のある溶媒を混合溶媒系が水と完全に相溶しない限度内で使用してもよい。

【0021】更に、ホスゲン法の重合触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリアロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリンなどの第三級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0022】反応は通常0~150℃、好ましくは5~40℃の範囲とするのが適当である。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常0.5分~10時間、好ましくは1分~2時間である。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

【0023】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤をホスゲン法により製造する際、一般式(1)で表される分子量調節剤は、ビスフェノール類のホスゲン化反応終了後に添加し、分子量調節剤と原料ビスフェノールから誘導されるクロロホーマート体とを乳化状態とし、これに触媒を加え重合反応を行う方法が好適である。

【0024】本発明の一般式(1)化合物分子量調節剤は、特異なビスヒンダードフェノールであり、一般にポリカーボネート製造時の分子量調節剤である一価フェノールと同等の分子量調整効果がある。しかも、分子末端には水酸基が残留することにより、1次酸化防止剤としての機能を、同時にベンゾトリアゾール基を末端に有することから紫外線吸収剤としての機能を同時に有する。本発明の一般式(1)化合物を分子量調節剤としてホスゲン法に用いた場合、分子量調節剤として働く割合は、反応条件、置換基にも左右されるが、ほぼ使用量の20~98%の割合である。

【0025】また本発明において、一般式(1)で表される化合物は、ポリカーボネートの分子末端に結合する以外に、一部は主骨格を構成する成分として反応することがある。また、ホスゲン法によるポリカーボネート製造時のポリカーボネート末端には、分子量調節剤が結合した構造以外に末端基としてフェノール性水酸基、カーバメート基、クロロホルム基等が数十~数百ppm含まれる。このような末端基は末端基全体に対し通常は5%以下であることから、酸化防止剤としての性能には実質的に影響を与えない。

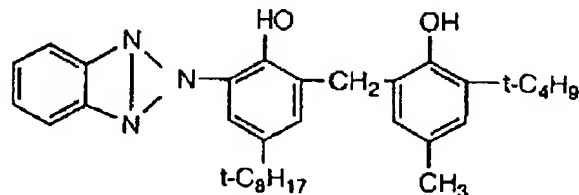
【0026】一方、後者のエステル交換法においては、前記ビスフェノールとビスアリールカーボネートとを混合し、分子量調節剤として本発明の一般式(1)で示される化合物を添加する。さらに減圧下で高温において反応させる。反応は通常150~350℃、好ましくは200~300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終で好ましくは1mmHg以下にして、エステル交換反応により副生する該ビスアリールカーボネートに由来するフェノール類を系外へ留去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1~4時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、所望に応じ、前述の酸化防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【0027】更に分岐化剤を上記のビスフェノール系化合物に対して、0.01~50モル%、特に0.1~20モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートにすることが可能であり、分岐化剤としては、フロログルシ

ン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、1,3,5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 α 、 α' 、 α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)などが例示される。

【0028】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤は、熱可塑性樹脂に対して任意に添加する事が可能であるが、酸化防止剤として働くには0.2重量%以上添加することがこのましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS、ポリスチレン、PMMA、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリエステルカーボネート、各種液晶ポリマー等が挙げられる。また、従来のヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤のような酸化防止剤やベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系酸化防止剤との併用も可能である。

【0029】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤



【0034】6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-tert-オクチル-6'-tert-ブチル-4'-メチル-2,2'-メチレンビスフェノール(城北化学工業(株)製JAST-500、以下J5と略称、0.08mol)39.9gを添加し、激しく攪拌して、反応液を乳化させ、乳化後0.2mlのトリエチルアミンを加え、約1時間攪拌し重合させた。重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のpHを中性になるまで水洗を繰り返した後、45℃の温水に重合液を滴下し、重合物を沈澱させた。沈澱物を濾過後、乾燥して粉末状重合体を得た。この重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の温度20℃における極限粘度 $[\eta]$ は0.20dl/gであった。得られた上記重合体を赤外線吸収スペクトルより分析した結果、1770 cm^{-1} 付近の位置にカルボニル基による吸収、1240 cm^{-1} 付近の位置にエーテル結合による吸収が認められ、カーボネート結合を有することが確認された。また、3650~3200 cm^{-1} の位

は、0.03~2.0dl/gの極限粘度を有する高分子量体であり、極限粘度が2.0dl/gを超えると酸化防止効果は小さく、0.03dl/g未満では低揮散性は十分でない。

【0030】また、本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤は、主鎖がポリカーボネートであるため、重合度が有る程度大きいものは酸化防止剤自体で通常のポリカーボネートと同様の成形加工が可能である。本発明における酸化防止剤自体を成形材料として使用する場合は、強度と成形加工性からの観点から0.03~1.0dl/gの範囲で選ばれることが好ましい。

【0031】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0032】実施例1

8.8%(w/v)の水酸化ナトリウム水溶液610mlに、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPAと略称、0.4mol)91.2g及びハイドロサルファイト0.1gを加え溶解した。これにメチレンクロライド360mlを加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、ホスゲン53gを50分かけて吹き込んだ。吹き込み終了後、下記構造の

【0033】

【化3】

置に水酸基由来の吸収が認められた。IRチャートを図1に示す。このポリカーボネート中のモノマーをアセトンで抽出しGPC分析で測定した場合、J5は250ppm、BPAは20ppm以下であった。また、このポリカーボネートのフェノール性水酸基量を比色法にて測定した結果、0.87wt%であった。

【0035】実施例2

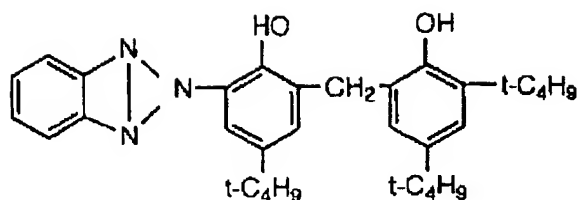
J5を10.0g(0.02mol)に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.59dl/gで、赤外線吸収スペクトル分析等よりこの重合体はカーボネート結合と末端フェノール性水酸基を有する事が確認された。

【0036】実施例3

J5の代わりに、下記構造の

【0037】

【化4】



【0038】6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-*t*-ブチル-6'-*t*-ブチル-4'-*t*-ブチル-2,2'-メチレンビスフェノール(以下J6と略称、0.08mol) 38.8g 用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.22dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0039】実施例4

J5をホスゲン吹き込み前に添加した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.28dl/gで、赤外吸収スペクトル等によりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0040】実施例5

BPAの代わりに、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン107.2g(以下BPZと略称、0.4mol)を用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.19dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0041】実施例6

BPAの代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン102.4g(以下DMBPAと略称、0.4mol)を用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.21dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0042】実施例7

BPAの代わりに、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-

1-フェニルエタン116g(以下BPAPと略称、0.4mol)を用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.20dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0043】実施例8

BPAを45.6g(BPA、0.2mol)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル40.4g(以下DHPEと略称、0.2mol)を用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.19dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0044】比較例1

J5を用いなかった以外は、実施例1と同様に行った。しかし、重合時に超高分子量体となり、溶媒不溶のゲルが発生した。溶媒不溶により、分析不可。

【0045】比較例2

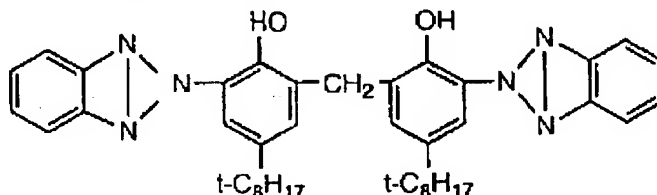
J5の代わりに、1価フェノールであるパラターシャリーブチルフェノール(以下PTBP、0.08mol)12gを用いた以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は0.15dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合は認められたが、末端フェノール性水酸基は0.01wt%しか認められなかった。

【0046】比較例3

J5の代わりに、下記構造式の

【0047】

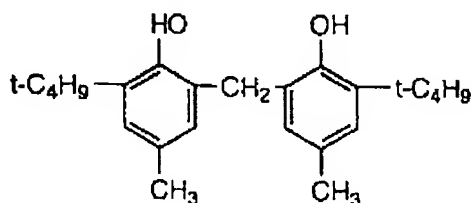
【化5】



【0048】2,2'-メチレンビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール](旭電化工業(株)製LA-31、以下UV1と略称、0.04mol) 26.3g と下記構造の

【0049】

【化6】



【0050】2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)(吉富製薬(株)製3772246G、以下HP1と略称、0.04mol) 13.6gを用いた以外は、実施

例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度〔 η 〕は0.21dl/gで、赤外吸収スペクトル等よりこの重合体はポリカーボネート結合と末端フェノール性水酸基の存在が認められた。

【0051】実施例1～8および比較例1～3のポリカーボネート樹脂の組成および分析値を表1に示す。

【0052】参照例1

実施例1、比較例3の重合体と、それらの分子量調節剤として用いられた市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤であるJ5、HP1+UV1の1:1ブレンド物の窒素雰囲気下での5～50%加熱減量の変化時の温度を測定した。結果を表2に示す。

【0053】参照例2

市販のポリカーボネート(三菱ガス化学(株)製ユーピロンE-2000)粉末100重量部に、実施例1の重合体、比較例3の重合体、J5、HP1とUV1の1:1ブレンド物をそれぞれ0.5重量部添加ブレンドを行い、ペント付き20mm押出機にて樹脂温度250℃、300℃、320℃で各4kg押出を行った。押出したペレットを、射出成形機にて樹脂温度310℃で直径50mm、厚さ3mmの成形品を成形し、YI値(黄色指数)を測定した。また、上記の320℃で押出したペレットからの射出成形品について、サンシャインウエザーメーターにて500時間耐候試験後のYI値を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0054】

【表1】

| | 実1 | 実2 | 実3 | 実4 | 実5 | 実6 | 実7 |
|--------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| 分子量調節剤 | J5 | J5 | J6 | J5 | J5 | J5 | J5 |
| (mol) | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| ビスフェノール | BPA | BPA | BPA | BPA | BPZ | DMBPA | BPAP |
| (mol) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 極限粘度(dl/g) | 0.20 | 0.59 | 0.22 | 0.28 | 0.19 | 0.21 | 0.20 |
| 末端水酸基量(%) | 0.87 | 0.24 | 0.89 | 0.52 | 0.74 | 0.75 | 0.71 |
| (B) 末端反応率(%) | 91 | 79 | 93 | 55 | 86 | 85 | 87 |

| | 実8 | 比1 | 比2 | 比3 |
|------------|----------|-----|------|-----------|
| 分子量調節剤 | J5 | — | PTBP | HP1:UV1 |
| (mol) | 0.08 | — | 0.08 | 0.04:0.04 |
| ビスフェノール | BPA:DHPE | BPA | BPA | BPA |
| (mol) | 0.2:0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 極限粘度(dl/g) | 0.19 | — | 0.15 | 0.21 |
| 末端水酸基量(%) | 0.82 | — | 0.01 | 0.84 |
| 末端反応率(%) | 83 | — | 99 | 88 |

【0055】なお、表中の記載事項を下記に記する。

BPA :2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BPZ :1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン

DMBPA:2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン

BPAP :1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン

DHPE :ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル

J5 :6-(2-ベンゾトリアジリル)-4-ヒドロキシ-6'-ヒドロキシ-4'-メチル-2,2'-メチレンビスフェノール

UV1 :2,2'-メチレンビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチル-6-(2H-ベンゾトリアジ-9-イル)フェニル)]

HP1 :2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-ヒドロキシフェニル)

極限粘度:0.5g/100cc ジクロロメタン 樹脂溶液を20℃で、極限粘度〔 η 〕(dl/g)を求めた。

末端水酸基量:四塩化チタン比色法により求めたフェノール性水酸基量。(%)

末端反応率:[100 × (実測の末端水酸基量)]/(分子量調節剤が全て1価フェノールとして作用した場合の理論末端水酸基量)

【0056】

【表2】

| | 実施例1 | 比較例3 | J5 | HP1+UV1 |
|------------|------|------|-----|---------|
| 各加熱減量%時の温度 | | | | |
| 5wt% (℃) | 371 | 399 | 296 | 331 |
| 10wt% | 406 | 416 | 311 | 346 |
| 50wt% | 512 | 511 | 350 | 392 |
| 押出時のペント付着物 | | | | |
| 250℃ | なし | なし | 微量 | 微量 |
| 300℃ | なし | なし | あり | あり |
| 320℃ | なし | なし | あり | あり |

| | | | | |
|-----------|-----|-----|------|------|
| 各成形品のYI値 | | | | |
| 250℃押出品 | 2.3 | 2.6 | 2.5 | 2.8 |
| 300℃押出品 | 2.5 | 2.8 | 3.2 | 3.7 |
| 320℃押出品 | 2.6 | 3.0 | 3.8 | 4.4 |
| 耐候試験YI値 | | | | |
| 初期YI値 | 2.6 | 3.0 | 3.8 | 4.4 |
| 500時間後YI値 | 6.7 | 7.8 | 10.0 | 11.6 |

【0057】減量開始温度：熱天秤を用い、窒素中で熱重量測定を行う。(昇温20℃/min)

ベント付着物：押出機ベント部(約10mmHg)の付着物の有無を目視確認。

YI値：厚さ3mmの射出成形品のYI値(黄色指数)を色差計にて測定。

耐候性試験：320℃押出ベントの射出成型品を、試験機(株)製サニライザーメーターWEL-SUN-DCにて70℃、120分サイクルにて500時間耐候試験を行ったのち、YI値を測定して、劣化の度合いを測定した。

【0058】

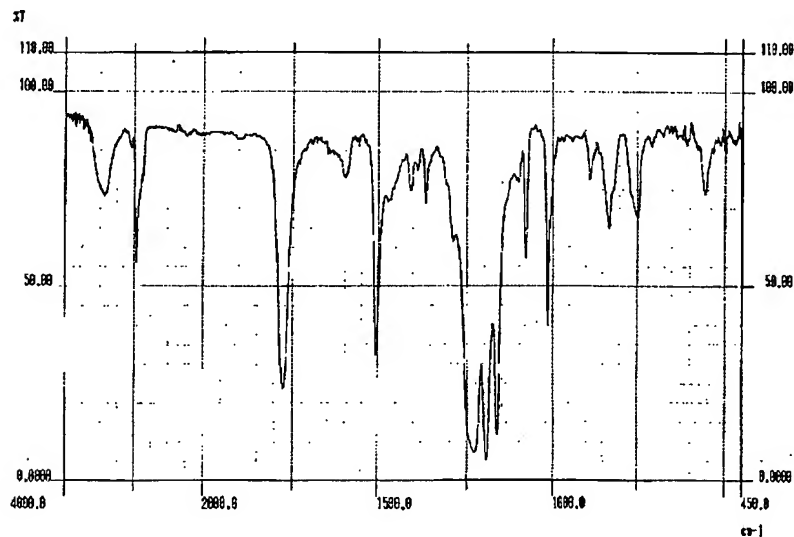
【発明の効果】本発明の紫外線吸収性高分子型酸化防止剤は、従来のヒンダードフェノール型酸化防止剤に比して、揮散性が低く、耐熱性に優れている。また、ベンゾトリアゾール基を同時に有することから、耐候性も優れ

ている。そのため、特に高温で成形される熱可塑性樹脂の紫外線吸収剤および酸化防止剤を併用する用途に好適である。また、比較的高温環境にさらされる熱可塑性樹脂成形品においては、高分子であるため表面へのブリードアウトや揮散が少なく、外観悪化や汚れ等のケアが少なく済む。また、食品分野の熱可塑性樹脂成形品においては、高分子であるため人体に取り込まれる可能性が少なくより安全な酸化防止剤を提供できる。更に、末端にフェノール性水酸基を有する事から、PET、PBT等のポリエステル、ポリフェニレンオキsid、エポキシ樹脂、他のポリカーボネート樹脂とのコポリマー用原料としても利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた紫外線吸収性高分子型酸化防止剤のIRチャート

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C08L 69:00

識別記号

F I

テ-73-0' (参考)

(9) 開2000-63508 (P2000-635机)

(72) 発明者 渡辺 秀樹

大阪府豊中市神州町2丁目12番 三菱瓦斯
化学株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4H025 AA15 AA55

4J002 AA01W CG02X GG00

4J029 AA10 AB01 AB04 AC02 AD01

AE17 AE18 BB10A BB12A

BB12B BB13A BB13B BC09

BD09A BD10 BE05A BF14A

BF21 BG08X BG08Y BH01

BH02 BH04 BH07 DA01 DB07

DB11 DB13 HA01 HC01 HC05A

KB02 KB12 KB22 KD01 KD05

KE02 KE05 KE09